



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 45 761 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 04 B 35/117**  
C 04 B 35/119

②1 Aktenzeichen: 198 45 761.8  
②2 Anmeldetag: 5. 10. 1998  
④3 Offenlegungstag: 20. 4. 2000

**DE 198 45 761 A 1**

⑦1 Anmelder:  
The Morgan Crucible Company Plc, Windsor,  
Berkshire, GB  
  
⑦4 Vertreter:  
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336  
München

⑦2 Erfinder:  
Bettges, Heinrich, Dipl.-Ing. (FH), 84539 Zangberg,  
DE; Hahn, Christoph, Dr., 84549 Engelsberg, DE;  
Knape, Bernd, Dipl.-Ing., 84478 Waldkraiburg, DE;  
Sonntag, Andreas, Dr., 83512 Wasserburg, DE;  
Süßmuth, Godehard, Dipl.-Ing., 84453 Mühldorf,  
DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
EP 02 56 182 A1  
JP 62-52 169 A  
Derwent-Abstract zu JP 62-52169 A;  
Derwent-Abstract zu JP 4-46058 A;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤4 Hochtemperaturfester, hochbelastbarer, feinkeramischer, gesinterter Konstruktionswerkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und ein Bauteil aus einem Keramikwerkstoff
- ⑤7 Die Erfindung betrifft einen hochtemperaturfesten, hochbelastbaren, feinkeramischen, gesinteren Konstruktionswerkstoff, der aus hochreinen, synthetisch erzeugten Ausgangsstoffen mit einem Anteil von 75-95 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), 25-5 Masse-%  $\text{SiO}_2$  (B) und 0-10 Masse-%  $\text{ZrO}_2$  (C) besteht, wobei  $(A-C) + B = 100$  ist.

**DE 198 45 761 A 1**

Die Erfindung betrifft einen hochtemperaturfesten Keramikwerkstoff, aus diesem Werkstoff hergestellte Bauteile und Verfahren zur Herstellung. Dabei ist unter hochtemperaturfest eine Beständigkeit eines solchen Werkstoffes bei Temperaturen oberhalb 1400°C, bevorzugt bis 1600°C zu verstehen, die somit Einsatzmöglichkeiten für aus solchem Werkstoff hergestellte Bauteile eröffnen, die mit herkömmlichen Keramikwerkstoffen, wenn überhaupt, nur über relativ kurze Zeiträume möglich wären.

Beim Einsatz von Bauteilen im Hochtemperaturbereich, müssen diese insbesondere eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen, da sie ständig wechselnden Temperatureinflüssen ausgesetzt sind und trotzdem eine Reiß- und insbesondere eine Spannungsrißbildung vermeiden werden muß, um die entsprechenden Bauteile ohne Zerstörungen nutzen zu können. Ein weiteres Erfordernis für einen solchen Werkstoff ist eine erhöhte Kriechbeständigkeit, die über entsprechende Gefügestrukturen erreicht wird.

Außerdem sollen solche Werkstoffe aus Festigkeitsgründen und für eine hohe Langzeitstabilität einen entsprechend hohen E-Modul aufweisen und zusätzlich chemisch auch gegenüber den aggressiven Bedingungen während des Hochtemperaturinflusses beständig sein.

Bisher sind silikatgebundene Bauteile, z. B. Rollen bekannt, die im Werkstoffmaterial einen Anteil von z. B. 70–80 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweisen. So hergestellte Bauteile können im Temperaturbereich bis ca. 1350°C eingesetzt werden, ohne daß die entsprechenden Bauteile nach kurzer Zeit bereits zerstört bzw. unbrauchbar werden.

Für viele Anwendungen ist jedoch eine höhere Temperaturbeständigkeit für solche Bauteile erforderlich, die jedoch mit solchen Keramikwerkstoffen, wie im Abschnitt vorher beschrieben, nicht erreichbar sind. Die hierfür möglichen nichtoxidischen Keramikwerkstoffe sind jedoch kostenintensiver und schwerer verarbeitbar und können nicht ohne weiteres unter allen beliebigen Bedingungen eingesetzt werden, da sie sich bei entsprechend hohen Temperaturen und dem Vorhandensein verschiedener Medien reaktiv verändern können.

Daneben ist aus EP 0 256 182 ein verschleißfester Werkstoff auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bekannt. Diesem Keramikwerkstoff sollen Sinterhilfsmittel zugegeben werden, die zum einen die erforderliche Sintertemperatur auf einen Bereich unter 1350°C verringern und die Verschleißfestigkeit eines solchen Werkstoffes verbessern. Die dort genannten Sinterhilfsmittel sind  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  sowie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , wobei jeweils mehrere dieser genannten Oxide vor dem Sintern zugegeben werden müssen, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

Ein so hergestellter Keramikwerkstoff ist infolge seiner Konsistenz und des entsprechenden Herstellungsverfahrens jedoch auf Einsatzbedingungen, die unterhalb der Sintertemperatur und demzufolge auch der entsprechend der Problemstellung der Erfindung geforderten Temperaturen liegen begrenzt.

Ausgehend hiervon, ist es daher Aufgabe der Erfindung eine Möglichkeit zu schaffen, um einen oxidischen Keramikwerkstoff bzw. daraus hergestellte Bauteile zur Verfügung zu stellen, die bei sehr hohen Temperaturen einsetzbar sind, eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit, einen hohen E-Modul und hohe chemische Beständigkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 für den erfindungsgemäßen Keramikwerkstoff, des Patentanspruches 5 für das Verfahren zur Herstellung eines solchen Keramikwerkstoffes und den Patentanspruch 8 für ein aus einem solchen Werkstoff herge-

stelltes Bauteil gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den jeweils untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmalen.

Die an die erfindungsgemäßen hochtemperaturfesten Keramikwerkstoffe und aus diesen hergestellten Bauteile gestellten Anforderungen werden insbesondere dadurch erfüllt, daß für einen Sinterprozeß hochreine, synthetisch hergestellte Ausgangsmaterialien verwendet werden, wobei unter hochrein zumindest ein Reinheitsgrad von 99% zu verstehen ist. Es werden also 75 bis 95 Masse-% hochreines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Bestandteil A, ebenfalls hochreines  $\text{SiO}_2$  mit 25–5 Masse-% als Bestandteil B im Werkstoff verwendet, um einen solchen Werkstoff bzw. daraus hergestellte Bauteile zu erhalten, wobei im fertigen Werkstoff 0–10 Masse-%  $\text{ZrO}_2$  (Bestandteil C) enthalten sein kann. Dabei sind die jeweiligen Anteile dieser drei Bestandteile nach der Gleichung  $(A-C) + B = 100$  enthalten.

Dadurch wird es möglich, daß sich beim Sintern bei Temperaturen von mindestens 1700°C Umwandlungsprozesse im Werkstoff vollziehen, die eine für die gestellten Anforderungen günstige Struktur ausbilden. Es hat sich gezeigt, daß die bis maximal 300 µm großen Aluminiumoxidkristalle in einer feinstkörnigen Matrix, bestehend aus bis maximal 10 µm großen Mullitkristallen und mikrokristallinen Ausscheidungen von monoklinen  $\text{ZrO}_2$ -Kristallen eingebettet sind. Die  $\text{ZrO}_2$ -Kristalle haben eine Größe < 2 µm. Besonders hervorzuheben beim anmeldungsgemäßen Hochtemperaturwerkstoff ist, daß dieser gering – und mikroporös ist und eine Wasseraufnahmefähigkeit von 2–7% hat, wobei die maximale Porengröße 100 µm nicht überschreitet. Der Werkstoff besitzt einen statischen E-Modul von 50–150 GPa.

Die Verwendung hochreiner Rohstoffe führt dazu, daß nur ein geringer Gehalt an Spurenelementen im Werkstoff vorhanden ist, der Glasphase bilden kann. Ein geringer Spurenelementgehalt verbessert demzufolge die Kriechfestigkeit erheblich. Die Ausbildung einer gezielten Mikroporosität verbessert die Temperaturwechselbeständigkeit des Werkstoffes erheblich. Zudem sorgt ein hoher E-Modul für geringe Durchbiegungen im Bauteil und verhindert so die bei extremen Temperaturbedingungen gefürchtete Reißbildung.

In bezug auf die Ausgangskomponenten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ist es vorteilhaft, diese in 75–95 Masse-%-Anteilen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 5–25 Masse-%-Anteil von  $\text{SiO}_2$  einzusetzen. Für spezifische Anwendungen kann der hochtemperaturfeste, hochbelastbare feinkeramische Werkstoff unter Verwendung von 0,5–10 Masse-%  $\text{ZrO}_2$  hergestellt werden. Es handelt sich nicht um fertiges, als Ausgangsmaterial zugegebenes  $\text{ZrO}_2$ , sondern um reaktiv gebildetes  $\text{ZrO}_2$ , wobei die Bildung während des Sinterns aus zugegebenen Zirkonsilikat erreicht wird. Dadurch kann im erfindungsgemäßen hochtemperaturfesten Konstruktionswerkstoff die damit verbundene Verringerung der Vernetzbarkeit gegen silikatische Gläser und Schlacken ausgenutzt werden.

Die Bauteile aus dem erfindungsgemäßen hochtemperaturfesten Keramikwerkstoff werden dabei so hergestellt, daß die Ausgangsmaterialien auf herkömmliche Art und Weise mit einem bekannten organischen Bindemittel geformt, der Formling getrocknet und so ein Grünkörper hergestellt wird, der anschließend bei Temperaturen oberhalb 1700°C gesintert wird. Beim Sintern stellt sich dann die bereits genannte Gefügestruktur des fertigen Werkstoffes in situ ein.

Das Sintern kann ohne weiteres in einer oxidierenden Atmosphäre, z. B. in Luft erfolgen, wobei als Wärmequelle herkömmliche gasbeheizte Öfen verwendet werden können.

Neben rollenförmigen Bauteilen können auch geometrische Formen, wie z. B. Balken, Platten, Tiegel, Stützen und

Bauteile fast beliebiger Geometrie entsprechend hergestellt werden.

Nachfolgend soll die Erfindung an Beispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung von zirkonoxidhaltigen Ofenrollen werden 9,1 kg einer calcinierten Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gehalt 99,8%), 10,2 kg einer Tabular Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gehalt 99,6%, Körnung 0–300  $\mu\text{m}$ ), 4,8 kg eines Schmelzmullits und 3,6 kg eines Zirkonsilikatmehls in einem doppelschaufeligen Knetmischer gemeinsam mit 3,0 kg demineralisiertem Wasser, 3,6 kg kolloidaler Kieselsäure und 1,5 kg organischen Binde- und Plastifizierungsmitteln geknetet, bis eine strangpreßfähige Masse entsteht.

Aus der Masse werden mit einer Strangpresse Rohre mit 30 mm Außen- und 20 mm Innendurchmesser mit einer Länge von 3200 mm gepreßt. Nach dem Trocknen werden die Rohre in einem gasbeheizten Ofen bei 1700°C mit einer Haltezeit von 5 Stunden gebrannt.

Die so erhaltenen Rollen weisen eine 3-Punkt-Biegefestigkeit von 71 MPa und einen statisch gemessenen E-Modul von 76 GPa auf. Die Wasseraufnahmefähigkeit beträgt 5,8%.

#### Beispiel 2

Zur Gießfertigung von erfindungsgemäßen Bauteilen werden hochreiner, synthetischer Schmelzmullit mit demineralisiertem Wasser zu einer wässrigen Suspension aufbereitet und anschließend naß in einer Rührwerkskugelmühle aufgemahlen. Nach Erreichung einer vorgegebenen Kornfeinheit mit einem  $d_{50}$ -Wert  $\leq 1,8 \mu\text{m}$  wird der Schlicker über einen Sprühturm versprüht. Das so erhaltene Sprühgranulat kann anschließend sofort weiterverarbeitet werden, indem je nach Einsatzzweck ca. 20–30% Sprühgranulat mit 70–80% Schmelzkorund gemischt werden. Es empfiehlt sich dabei, den Schmelzkorund in verschiedenen Körnungen bis hin zu maximal 300  $\mu\text{m}$  abzustufen. Je feiner der Schmelzkorund ist, um so höher wird die mechanische Festigkeit des gesinterten fertigen Bauteils. Bei größerem Schmelzkorund ist die Endfestigkeit, der E-Modul und die Sinterdichte zwar kleiner, dafür kann eine erhöhte Temperaturwechselbeständigkeit erreicht werden.

Die Kornfeinheit der Rohstoffe hängt deshalb stark von den jeweils anwendungsspezifisch geforderten Eigenschaften ab und kann entsprechend berücksichtigt werden.

Da die beiden Hauptrohstoffe Korund und Mullit für eine Gießfertigung dem Grünling allein keine ausreichende Rohbruchfestigkeit verleihen, ist die Zugabe eines organischen Bindemittels erforderlich. Hierbei eignet sich für Korund und Mullit besonders ein Vinylacetat Polymer. So genügt in diesem Fall die Zugabe von 1–2 Masse-% Vinnapas EZ 36 (Polyvinylacetat von Wacker).

Der Korund-Mullit-Schlicker, bestehend aus Schmelzkorund, Schmelzmullit, demineralisiertem Wasser, Verflüssiger ET 64 (Zschimmer & Schwarz) und Vinnapas EZ 36 wird nach ausreichender Quirlzeit mit einem Quirl in Gipsformen gegossen. Die Verweilzeit des Schlickers in der Gipsform hängt von der Wandstärke des Formlings und der Geometrie des Bauteils und davon ab, ob ein Hohl- oder Vollkörper hergestellt werden soll.

Nach diesem Verfahren können sowohl Platten, Tiegel oder auch Rohre gegossen werden.

Nach Trocknung werden die Bauteile wieder bei einer Temperatur von ca. 1700°C gesintert.

#### Beispiel 3

Hochreiner synthetisch hergestellter Schmelzmullit wird, wie bei Beispiel 2 beschrieben, gemahlen und sprühgetrocknet. Die anschließende Schlickeraufbereitung wird ebenfalls so durchgeführt, wobei jedoch an Stelle des Vinylacetat Polymers 2–4 Masse-% eines PVA 04/140 (Polyvinylalkohol von Wacker), in Abhängigkeit der Körnung des Schmelzkorundes verwendet werden. Es wird der gleiche Verflüssiger ET 64 verwendet.

Der Schlicker wird auf einem Sprühturm sprühgetrocknet, daß Sprühgranulat kann dann mit einer Restfeuchte von ca. 0,2% in Gummischläuchen abgefüllt, isostatisch mit einem Druck von 1400 bar gepreßt werden.

Die erhaltenen Formkörper können mechanisch, z. B. mittels Drehen, Sägen, Bohren oder Fräsen auf herkömmlichen Metallbearbeitungsmaschinen bearbeitet werden, bevor sie bei einer Temperatur von 1700°C gebrannt werden.

#### Patentansprüche

1. Hochtemperaturfester, hochbelastbarer, feinkeramischer, gesinteter Konstruktionswerkstoff, der aus hochreinen, synthetisch erzeugten Ausgangsstoffen mit einem Anteil von 75–95 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), 25–5 Masse-%  $\text{SiO}_2$  (B) und 0–10 Masse-%  $\text{ZrO}_2$  (C), wobei  $(A+C) + B = 100$  ist, besteht.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis maximal 300  $\mu\text{m}$  große  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle in einer feinstkörnigen Matrix, bestehend aus maximal 10  $\mu\text{m}$  großen Mullitkristallen und mikrokristallinen Ausscheidungen von monoklinen  $\text{ZrO}_2$ -Kristallen  $< 2 \mu\text{m}$ , eingebettet sind.

3. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein mikroporöser Werkstoff mit Wasseraufnahmefähigkeiten von 2–7% vorliegt, wobei die maximale Porengröße 100  $\mu\text{m}$  nicht überschreitet.

4. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er einen statischen E-Modul von 50–150 GPa aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung eines hochtemperaturfesten, hochbelastbaren feinkeramischen Konstruktionswerkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als hochreine, synthetische Rohstoffe feinstteilige, calcinierte Bayertonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,8\%$ ) und/oder Tabulartonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,6\%$ ) und Schmelzmullit ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 99,7\%$ ) und/oder kolloidale Kieselsäure als weiterer  $\text{SiO}_2$ -Träger ( $\text{SiO}_2 > 99,9\%$ ) und gegebenenfalls feinstes Zirkonsilikat ( $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{SiO}_2 > 99\%$ ) eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß feinstteiliges  $\text{ZrO}_2$  in situ beim Sintern in der mullitischen Matrix gebildet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formgebungsprozeß unter Verwendung organischer Bindemittel und der Sinterprozeß bei Temperaturen von mind. 1700°C durchgeführt werden.

8. Bauteil aus einem feinkeramischen Konstruktionswerkstoff das als tragendes und/oder förderndes Bauteil bei Hochtemperaturprozessen bei Anwendungstemperaturen bis 1600°C, auch in oxidierender neutraler und reduzierender Ofenatmosphäre Anwendung findet, dadurch gekennzeichnet, daß der feinkeramische Konstruktionswerkstoff ein Werkstoff ist, der hergestellt worden ist nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4.

9. Bauteil nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der feinkeramische Konstruktionswerkstoff zu-

sätzlich reaktiv gebildetes  $\text{ZrO}_2$  enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

For the production of zirkonoxidhaltigen furnace roles 9,1?kg of a calcinierten alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gehalt 99.8%) are kneaded, 10,2?kg of a Tabular alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gehalt 99.6%, granulation 0-300? $\mu\text{m}$ ), 4,8?kg of a Schmelzmullits and 3,6?kg of zircon silicate flour in a doppelschaufeligen kneading mixer together with 3,0?kg demineralized water, 3,6?kg of colloidal silicic acid and 1,5?kg organic binding and plasticizing means, until a extrudable mass develops. From the mass with an extrusion press pipes with 30?mm outside and 20?mm inside diameter with a length are pressed by 3200?mm. After drying the pipes in a gas-heated furnace are burned with 1700°C with a preservation time by 5?Stunden. The in such a way received roles exhibit a 3-point bending strength of 71?MPa and a statically measured elastic module of 76 GPa. The wasseraufnahmefachigkeit amounts to 5,8%.

1. High temperature-firm, high-duty, fine-ceramic, sintered construction material, which of highly pure, synthetically produced basic materials with a portion of 75-95 mass %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), 25-5 mass %  $\text{SiO}_2$  (B) and 0-10 mass %  $\text{ZrO}_2$  (C), whereby (A) + B = 100 is, consists.
2. Material according to requirement 1, by the fact characterized that to maximally 300? $\mu\text{m}$  large  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle is embedded consisting in a purify-granular matrix, of maximally 10? $\mu\text{m}$  large Mullitkristallen and micro-crystalline eliminations of monoclinic  $\text{ZrO}_2$ -Kristallen < 2? $\mu\text{m}$ .
3. Material according to requirement 1 or 2, by the fact characterized that a micro-porous material with wasseraufnahmefachigkeiten of 2-7% is present, whereby the maximum porengroesse does not exceed 100? $\mu\text{m}$ .
4. Material after one of the requirements 1 to 3, by the fact characterized that it exhibits a static elastic module of 50-150 GPa.
5. Procedure for the production of a high temperature-firm, high-duty fine-ceramic construction material after one of the requirements 1 to 4, by the fact characterized that as highly pure, synthetic raw materials feinstteilige, calcinierte Bavarian alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  > 99.8%) and/or if necessary Tabulartonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  > 99.6%) and Schmelzmullit ( $\text{SiO}_2$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > 99.7%) and/or colloidal silicic acid as further  $\text{SiO}_2$ -Traeger ( $\text{SiO}_2$  > 99.9%) and finest zircon silicate ( $\text{ZrO}_2$  +  $\text{HfO}_2$ + $\text{SiO}_2$  > 99%) are used.
6. Procedure according to requirement 5, by the fact characterized that feinstteiliges  $\text{ZrO}_2$  is formed in situ when sintering in the mullitischen matrix.
7. Procedure according to requirement 5 or 6, by the fact characterized that the shaping process using organic bonding agents and the sinter process at temperatures by at least 1700°C are accomplished.
8. Construction unit from a fine-ceramic construction material as load-bearing and/or promoting construction unit with high temperature processes at application temperatures to 1600°C, also in oxidizing neutral and reducing ofenatmosphaere application finds,

thereby that the fine-ceramic construction material is a material, manufactured is characterized after at least one of the requirements 1 to 4.

9. Construction unit according to requirement 8, by the fact characterized that the fine-ceramic construction material contains additionally reactively formed  $ZrO_2$ .